

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-195119

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

C08F 2/50
G03F 7/00
G03F 7/027
G03F 7/028

(21)Application number : 09-001624

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 08.01.1997

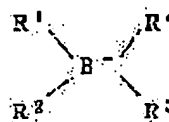
(72)Inventor : URANO TOSHIYOSHI
SASAKI MITSURU

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photopolymerizable compsn. which is very highly sensitive to light in the visible to the near-infrared region and can reproduce high-quality print images even when many sheets are printed.

SOLUTION: This compsn. contains an addition-polymerizable compd. having at least one ethylenic double bond and a urethane backbone in the molecule and a photopolymn. system contg. a colorant cation and a boron anion represented by the formula (R1 to R4 are each independently alkyl, aralkyl, optionally alkylated aryl, alkenyl, alkynyl, or heterocyclic).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195119

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 2/50

C 0 8 F 2/50

G 0 3 F 7/00

5 0 3

G 0 3 F 7/00

5 0 3

7/027

5 1 3

7/027

5 1 3

7/028

7/028

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願平9-1624

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月8日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 浦野 年由

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 佐々木 充

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

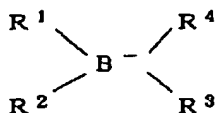
(57) 【要約】

【課題】 可視から近赤外領域に対し、より高感度であり、多数枚印刷を行った場合でも高品質の印刷画像を再現することのできる光重合性組成物を提供する。

【解決手段】 (a) エチレン性二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物であって分子内にウレタン骨格を有する化合物、及び (b) 光重合開始系を含有する光重合性組成物において、該光重合開始系が、

(b1) 色素カチオン及び (b2) 下記一般式 (I) で表されるホウ素アニオンを含むことを特徴とする光重合性組成物。

【化1】



(I)

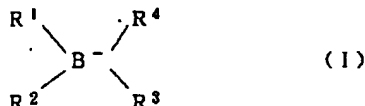
(一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立してアルキル基、アラルキル基、アルキル基で置換されていても良いアリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチレン性二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物であって分子内にウレタン骨格を有する化合物、及び (b) 光重合開始系を含有する光重合性組成物において、該光重合開始系が、

(b1) 色素カチオン及び (b2) 下記一般式 (I) で表されるホウ素アニオンを含むことを特徴とする光重合性組成物。

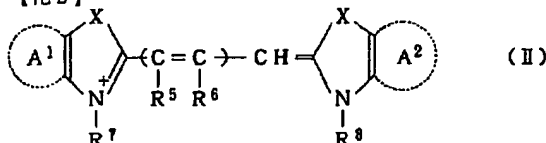
【化1】



(一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立してアルキル基、アラルキル基、アルキル基で置換されていても良いアリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基を示す。)

【請求項2】 前記色素カチオン (b1) が、下記一般式 (II) で表される色素カチオンである請求項1に記載の光重合性組成物。

【化2】

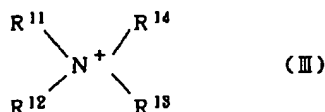


(一般式 (II) 中、 R^5 及び R^6 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、又は置換されていても良いアルキル基を示し、該置換基としてはアルコキシ基、水酸基、及びフェニル基から選ばれる。また、 R^5 及び R^6 は互いに結合し、環状構造を形成していても良い。 R^7 及び R^8 は各々独立して置換されていても良いアルキル基を示し、該置換基としてはアルコキシ基、水酸基、及びフェニル基から選ばれる。また、 X は酸素原子、硫黄原子、ジアルキルメチン基、イミノ基、又はアルキルイミノ基を示し、 m は0～6の整数を示し、 A^1 及び A^2 は各々独立して0～3核の芳香族炭化水素基を示す。)

【請求項3】 前記色素カチオンが、前記一般式 (II) において、 X がジアルキルメチン基である請求項2に記載の光重合性組成物。

【請求項4】 光重合性組成物中にさらに、下記一般式 (III) で表される4級アンモニウムカチオンを含むことを特徴とする請求項1乃至3に記載の光重合性組成物。

【化3】

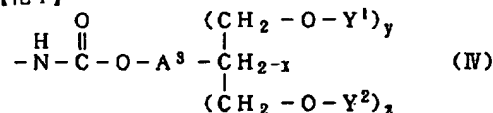


(一般式 (III) 中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は各々独立して置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良

いフェニル基、又は置換基を有していても良いナフチル基を示し、該置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルキル基、フェニル基、ビニル基、アルコキシ基、ビニルオキシ基から選ばれる。)

【請求項5】 前記エチレン性二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物であって分子内にウレタン骨格を有する化合物 (a) が、下記一般式 (IV) で表される部分構造を有する化合物からなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1乃至4に記載の光重合性組成物。

【化4】



(一般式 (IV) 中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立してアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。 x は0～2の整数を示し、 y は0～3の整数を示し、 z は0～3の整数を示す。但し $y+z-x=1$ である。また、 A^3 は炭素数1～3のアルキレン基又は直接結合を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光重合性組成物に関するものである。特に可視から近赤外領域の光線に対して極めて高感度な光重合性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、光重合系を利用した画像形成法は多数知られている。例えば、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤等からなる光重合性組成物を調製し、この光重合性組成物を支持体上に塗布して光重合性組成物の層を設けた感光材料を作成し、所望画像を像露光して露光部分を重合硬化させ、未露光部分を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法、上述の感光材料が少なくとも一方が透明である2枚の支持体間に光重合性組成物の層を設けたものであり、透明支持体側より像露光し光による接着強度の変化を惹起させた後、支持体を剥離することにより画像を形成する方法、その他光重合性組成物層の光によるトナー付着性の変化を利用した画像作成方法等がある。これらの方法に応用される光重合性組成物の光重合開始剤としては従来、ベンゾイル、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルケタール、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジルあるいはミヒラーズケトンなどが用いられてきた。しかしながら、これらの光重合開始剤は400nm以下の紫外線領域の光線に対する光重合開始能力に比較し、400nm以上の可視光線領域の光線に対するそれは著しく低いので、それらを含む光重合性組成物の応用範囲は限定されてきた。

【0003】近年、画像形成技術の発展に伴い可視領域の光線に対し高度な適応性を有するフォトリソグラーフが強く要請されるようになってきた。それらは、例えば、非接触型の投影露光製版や可視光レーザーによるレーザー製版等に適合した感光材料である。可視光領域の光線に感応し得る光重合開始系を含有する光重合性組成物に関しては、従来、いくつかの提案がなされてきた。例えば、ヘキサアリールビイミダゾールとラジカル発生剤および染料の系（特公昭45-37377号公報）、ヘキサアリールビイミダゾールと（p-ジアルキルアミノベンジリデン）ケトンの系（特開昭47-2528号、特開昭54-155292号各公報）、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号公報）、置換トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号公報）、ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号、特開昭60-88005号各公報）、置換トリアジンと増感剤の系（特開昭58-29803号、特開昭58-40302号各公報）、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系（特開昭59-56403号公報）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-140203号、特開昭59-189340号各公報）、チタノセンを光重合開始系（特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-10602号、特開昭63-41484号、特開平2-291号、特開平3-12403号、特開平3-20293号、特開平3-27393号、特開平3-52050号各公報）、また、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基或いはウレタン基を有する付加重合可能なエチレン性二重結合含有化合物を組合わせた系（特開平4-221958号、特開平4-219756号各公報）等を挙げることができる。

【0004】ホウ素塩色素を含有する系としては、特開昭62-143044号公報、特開平5-5988号公報、特開平5-197069号公報、特開昭62-150242号公報等に記載されている。しかしながら、上記の光重合系は、可視から近赤外領域の光線に対し感応性を有するものの、小型の空冷アルゴンイオンレーザー、半導体レーザー等を用いて露光を行うには未だ感度が十分とは言えない。

【0005】

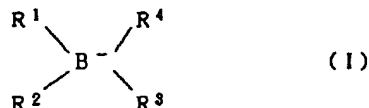
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、可視から近赤外領域に対し、より高感度な光重合性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、多数枚印刷を行った場合でも高品質の印刷画像を再現することのできる光重合性組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、(a) エチレン性二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物であって分子内にウレタン骨格を有する化合

物、及び(b)光重合開始系を含有する光重合性組成物において、該光重合開始系が、(b1)色素カチオン及び(b2)下記一般式(I)で表されるホウ素アニオンを含むことを特徴とする光重合性組成物に存する。

【化5】



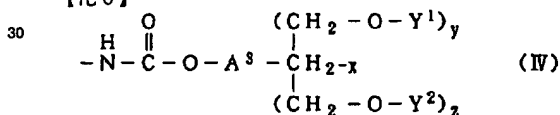
(一般式(I)中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立してアルキル基、アラルキル基、アルキル基で置換されていても良いアリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基を示す。)

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の光重合性組成物の第一の必須成分である、(a)エチレン性二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物であって分子内にウレタン骨格を有する化合物（以下、「ウレタン骨格を有するエチレン性化合物」と略す）は光重合性組成物が活性光線の照射を受けた際、第二の必須成分である光重合開始系の作用により付加重合し、硬化して支持体との高い密着性と高い膜強度を発現する機能を有する。本発明に用いられるウレタン骨格を有するエチレン性化合物としては、分子内にウレタン骨格を有することに特徴があるが、なかでも、下記一般式(IV)で表される部分構造を有するものが好ましく用いられる。

【0008】

【化6】



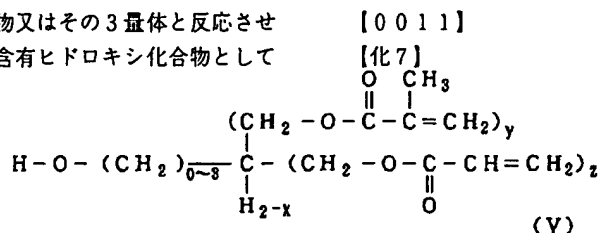
【0009】(一般式(IV)中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立してアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。 x は0~2の整数を示し、 y は0~3の整数を示し、 z は0~3の整数を示す。但し $y+z-x=1$ である。また、 A^3 は炭素数1~3のアルキレン基又は直接結合を示す。)

これらの化合物のうち、一般式(IV)で示される部分構造を有する化合物としては、通常は有機ジイソシアネート化合物又はその3量体と、(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物との反応によって得られるウレタン化合物が用いられる。

【0010】有機ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香

族ジイソシアネートなどがあげられる。また、これらの有機ジイソシアネート化合物又はその3量体と反応させる(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物として

は、下記一般式(V)で示されるものがあげられる。

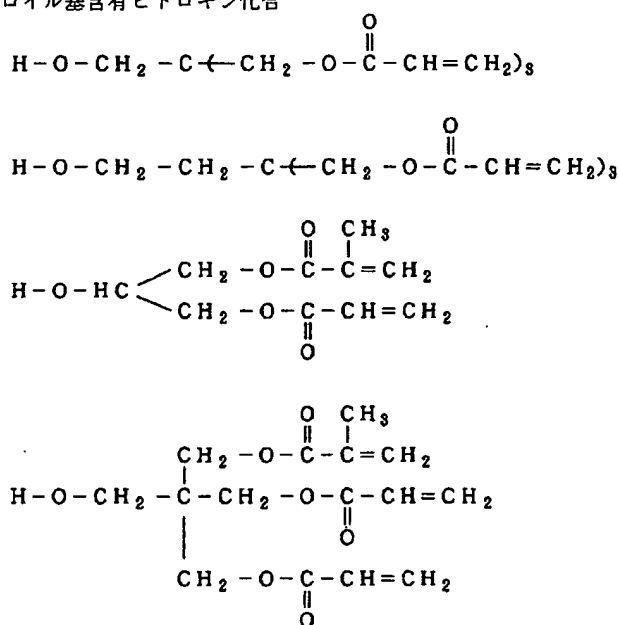


【0012】(式中、xは0～2の整数を示し、y、zはそれぞれ独立して0～3の整数を示す。但しy+z-x=1である。)

[0013]

[化8]

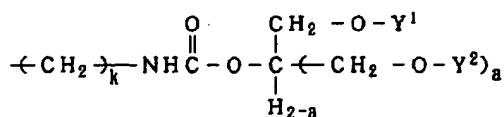
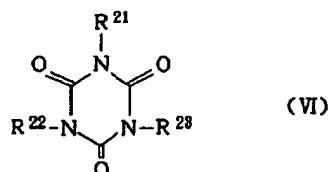
このような(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物



【0014】上記した有機ジイソシアネート化合物又はその3量体と、(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物との反応によって得られるウレタン化合物の代表的なものを、下記の一般式(V)～(IX)に示す。

【0015】

[化9]



【0018】(式中、kは1～10、好ましくは5～7の整数を示し、aは1～2の整数を示す。Y¹、Y²はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。)

[0019]

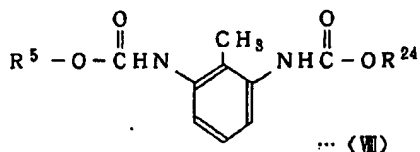
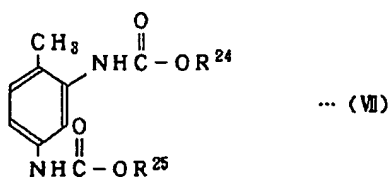
[化11]

【0016】(M)式中、R²¹～R²³は、それぞれ独立して下記を示す。

【0017】

[化10]

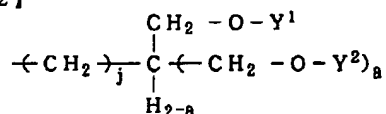
7



【0020】 (VI)、(VII) 式中、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立して下記を示す。

【0021】

【化12】

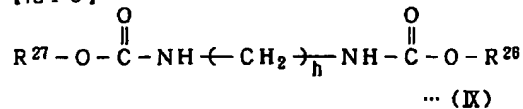


【0022】 (式中、 j は1~3、好ましくは1~2の整数を示し、 a は1~2の整数を示す。 Y^1 、 Y^2 はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。)

8

【0023】

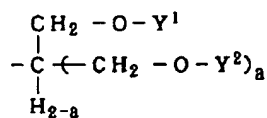
【化13】



【0024】 (IX) 式中、 h は1~10、好ましくは5~7の整数を示し、 R^{26} 及び R^{27} はそれぞれ独立して下記を示す。

10 【0025】

【化14】



【0026】 (式中、 a は1~2の整数を示す。 Y^1 、 Y^2 はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。) 本発明に用いられるウレタン骨格を有するエチレン性化合物として好適な化合物のいくつかを下記の第1表に例示する。

【0027】

【表1】

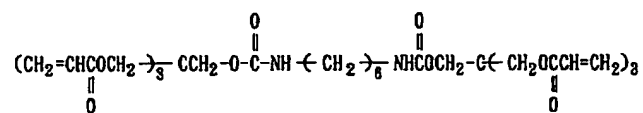
30

40

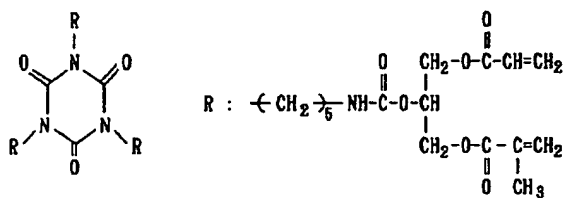
50

第 1 表 (つづき)

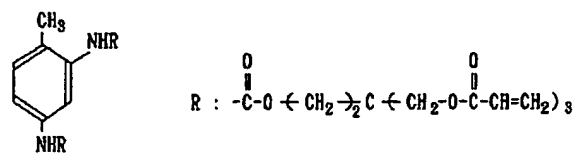
E-5



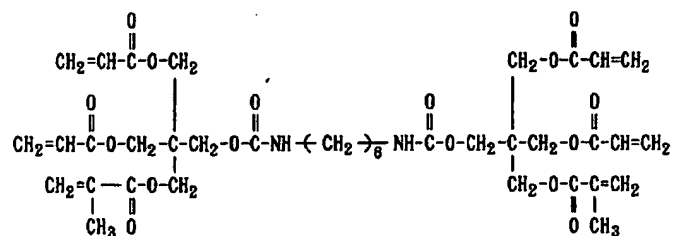
E-6



E-7



E-8

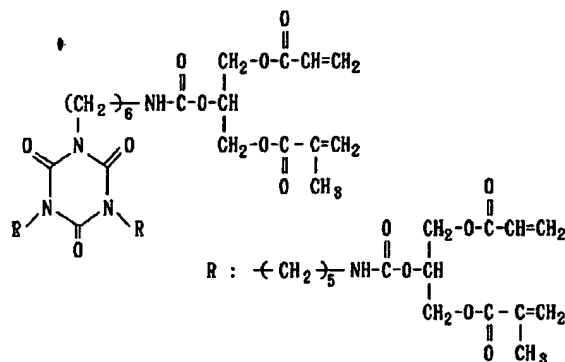


【0029】

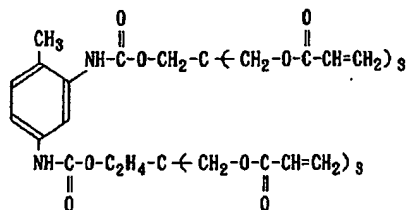
30 【表3】

第 1 表 (つづき)

E - 9



E - 1 0

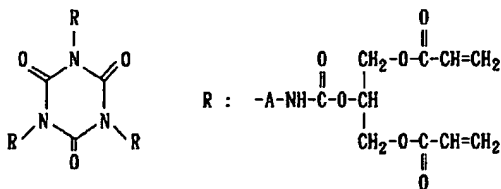


【 0 0 3 0 】

【表 4】

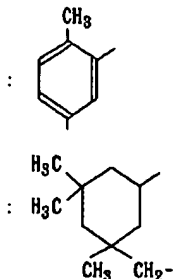
第 1 表 (つづき)

E - 11



なお、Aは下記のいずれかを意味し、3個の置換基Rは同一である。

A : $\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$



【0031】これらのウレタン骨格を有するエチレン性化合物は通常、光重合性組成物の10～90重量%、好

ましくは20～70重量%を占める。なお、上記で説明したウレタン骨格を有するエチレン性化合物に加えて、他のエチレン性二重結合を有する化合物を併用することもできる。その併用量は、エチレン性二重結合を有する化合物全体に占める割合が70重量%以下、好ましくは10～60重量%となる量である。このような化合物としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどがあげられる。これらのなかでは4～6個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、特にジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレートが好ましい。また、これらの化合物のカルボン酸部分を、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸などの(メタ)アクリル酸以外の化合物に変えた不飽和カルボン酸エステルもあげられる。これらの化合物の併用は、現像時の非画像部の溶解性を高め、高画質の画像の形成に寄与する。

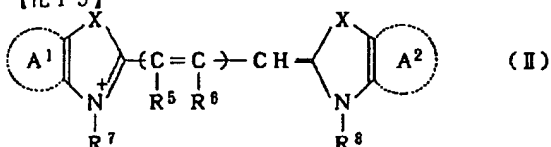
【0032】次に、本発明の光重合性組成物の第二の必須成分である光重合開始系（b）について説明する。本発明に用いられる光重合開始系は、（b1）色素カチオン及び（b2）前記一般式（I）で表されるホウ素アニオンを含むことを特徴としている。本発明に用いられる上記一般式（I）で表されるホウ素アニオンのうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1個がアルキル

基であるものが好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1個がアルキル基であり、且つ少なくとも1個がアリール基であるものが更に好ましい。

【0033】一方、本発明に用いられる色素カチオンとしては、例えばメチン、ポリメチン、トリアリールメタン、インドリン、アジン、チアジン、オキサジン、キサンテン、アクリジン、シアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン、ローダミン、及びアザメチン等の色素カチオンを挙げることができる。これらの内、下記一般式(I)

【0034】

【化15】



【0035】(一般式(II)中、 R^5 及び R^6 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、又は置換されていても良いアルキル基を示し、該置換基としてはアルコキシ基、水酸基、及びフェニル基から選ばれる。また、 R^5 及び R^6 は互いに結合し、環状構造を形成していても良い。 R^7 及び R^8 は各々独立して置換されていても良いアルキル基を示し、該置換基としてはアルコキシ基、水酸基、及びフェニル基から選ばれる。また、Xは酸素原子、硫黄原子、ジアルキルメチン基、イミノ基、又はアルキルイミノ基を示し、mは0~6の整数を示し、 A^1 及び A^2 は各々独立して0~3核の芳香族炭化水素基を示す。)

【0036】一般式(II)中、 A^1 及び A^2 は各々独立して0~3核の芳香族炭化水素基を示すが、具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、又はフェナントレン環を示すか、あるいは何も縮環していないことを表す。これらの内、一般式(II)において、Xがジアルキルメチン基であるシアニン系色素カチオンが、600nm以上の光に対して高い感光感度を示すため更に好ましい。

【0037】本発明に用いられる光重合開始系は、光重合性組成物を露光した際、(b1)の色素カチオンが光を吸収し、光励起状態となり、その励起エネルギーによって(b2)のホウ素アニオンを増感分解させ活性ラジカルを発生する機能を有するものと考えられている。この活性ラジカルにより、ウレタン骨格を有するエチレン性化合物の付加重合が引き起こされる。

【0038】このようなラジカル発生機構を発現させるためには、(b1)の色素カチオンと(b2)のホウ素アニオンとが、共に光重合性組成物中に存在することが必要であるが、該両イオンを光重合性組成物中に存在させる方法としては、色素カチオンとホウ素アニオンとの

塩(以下、「ホウ素塩色素」と称する)を配合するか、あるいは、色素カチオンと適宜選択したアニオンとの塩及びホウ素アニオンと適宜選択したカチオンと塩を配合する方法のいずれも用いることができる。

【0039】ホウ素塩色素を配合して、色素カチオン(b1)とのホウ素アニオン(b2)を存在させる場合、本発明に用いられるホウ素塩色素としては、メチン、ポリメチン、トリアリールメタン、インドリン、アジン、チアジン、オキサジン、キサンテン、アクリジン、シアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン、ローダミン、及びアザメチン等の色素カチオンと上記一般式(I)で表されるホウ素アニオンとを、それぞれ適宜選択して組み合わせた塩が用いられる。

【0040】これらの内、上記一般式(II)で表されるシアニン系色素カチオンと上記一般式(I)で表されるホウ素アニオンとを、それぞれ適宜選択して組み合わせた塩が好ましい。中でも、色素カチオンとしては、上記一般式(II)で表されるシアニン系色素カチオンのうち、Xがジアルキルメチン基であるものが、600nm以上の光に対して高い感光感度を示し、特に好ましい。以下第2表に、好ましく用いられるホウ素塩色素の具体例を示すが、本発明に用いられるホウ素塩色素は、これら具体例に限定されるものではない。

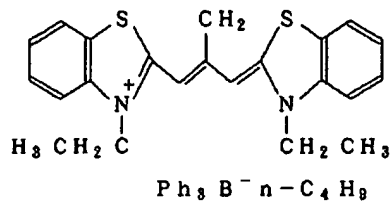
【0041】

【表5】

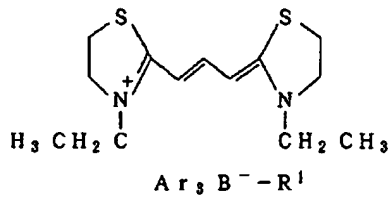
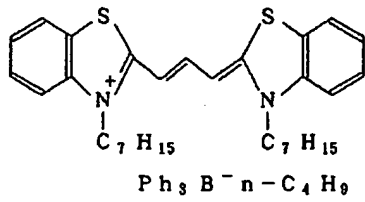
17

第2表

1.



2.

R¹Ar

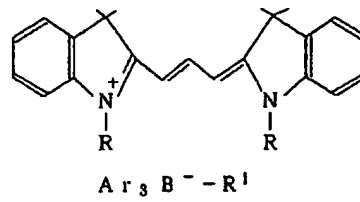
- | | |
|-----------|------|
| 3. n-ブチル | フェニル |
| 4. n-ヘキシル | フェニル |
| 5. n-ブチル | フェニル |

【0042】

【表6】

18

第2表(続き)



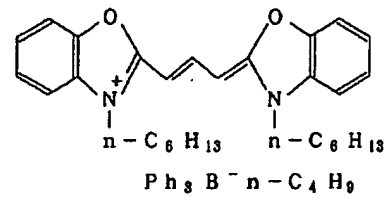
10

R¹RAr

- | | | |
|------------|--------|------|
| 6. メチル | n-ブチル | フェニル |
| 7. メチル | n-ヘキシル | フェニル |
| 8. n-ブチル | n-ブチル | フェニル |
| 9. n-ブチル | n-ヘキシル | フェニル |
| 10. n-ヘキシル | n-ブチル | フェニル |
| 11. n-ヘブチル | n-ヘキシル | フェニル |
| 12. エチル | n-ブチル | フェニル |

20

13.



【0043】

【表7】

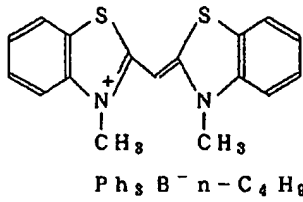
30

40

50

第2表(続き)

14.



【0044】

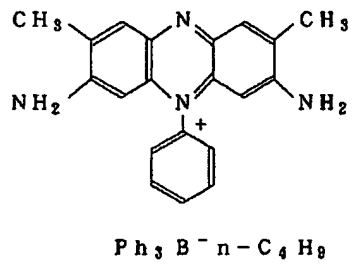
【表8】

15.



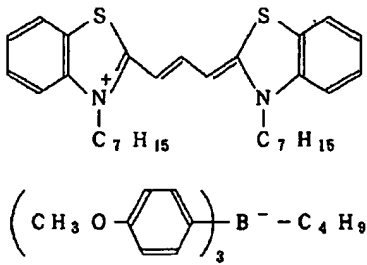
10

16.



20

17.



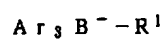
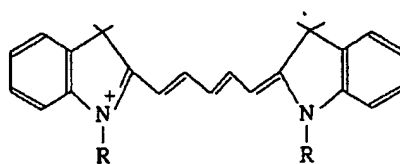
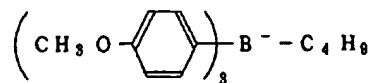
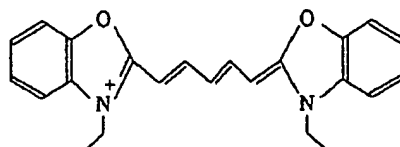
30

40

50

第2表(続き)

18.



	<u>R</u>	<u>R¹</u>	<u>Ar</u>
19.	メチル	n-ブチル	フェニル
20.	メチル	n-ヘキシル	フェニル
21.	n-ブチル	n-ブチル	フェニル
22.	n-ブチル	n-ヘキシル	フェニル
23.	n-ペンチル	n-ブチル	フェニル
24.	n-ペンチル	n-ヘキシル	フェニル
25.	n-ヘプチル	n-ブチル	フェニル
26.	n-ヘプチル	n-ヘキシル	フェニル
27.	メチル	n-ブチル	アニシル

30

【0045】

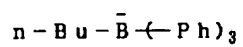
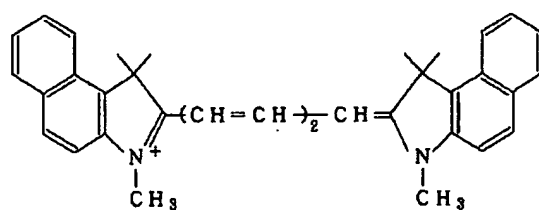
【表9】

23

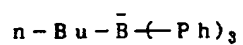
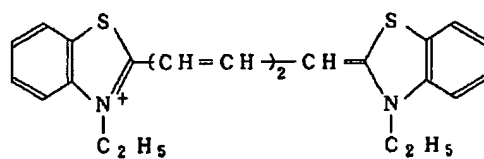
24

第2表(続き)

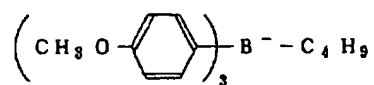
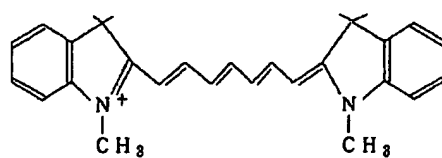
28.



29.



30.



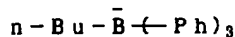
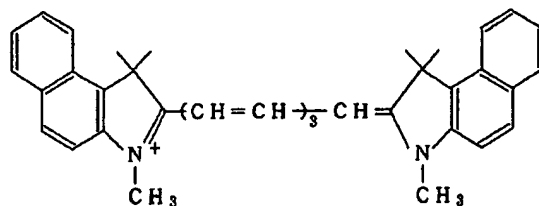
【0046】

30 【表10】

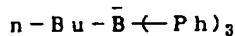
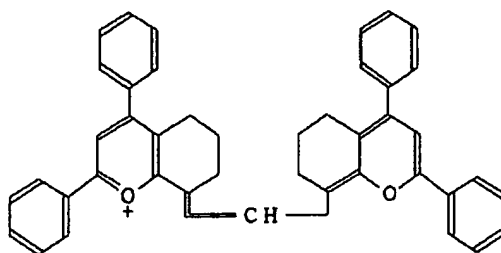
25

第2表(続き)

31.



32.



【0047】これらホウ素塩色素の含有率としては、感光性層の全固形分中、通常0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、さらに好ましくは0.2~3重量%である。ホウ素塩色素の含有率が著しく低いと感度の低下を起こす傾向となり、著しく高いと地汚れが起りやすい傾向となる。次に、色素カチオンと適宜選択したアニオンとの塩及びホウ素アニオンと適宜選択したカチオンとの塩を配合する方法によって、色素カチオン (b1) とのホウ素アニオン (b2) を存在させる場合

【0048】本発明に用いられる色素カチオンと適宜選択したアニオンとの塩において、色素カチオンとしては前述のものが用いられ、また、その対アニオンとしては、塩を形成することができ感光性層に配合できうるも

30

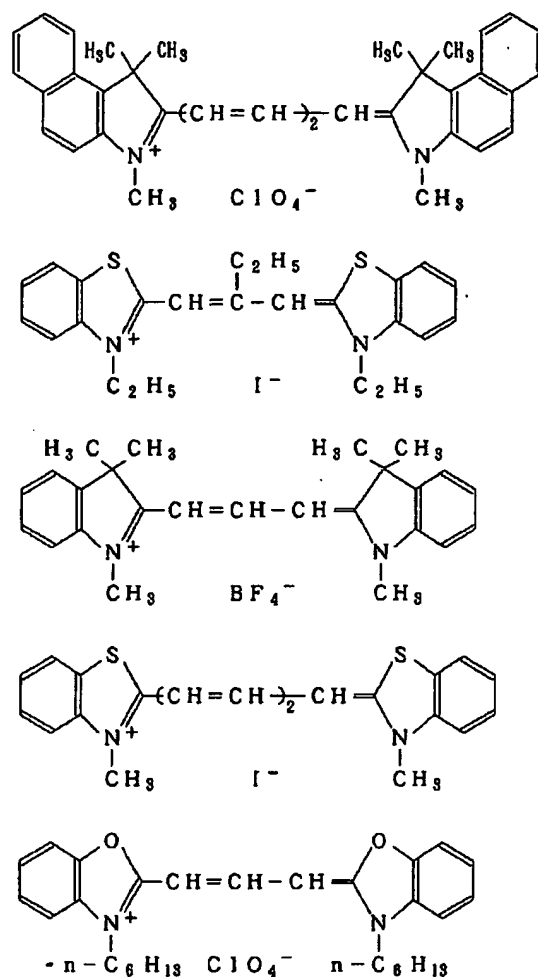
のであれば特に限定されないが、具体的には例えばCl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、アルキルベンゼンスルホン酸イオン等が挙げられる。これらの内好ましいものは、前記一般式(II)で表されるシアニン系色素アニオンと、I⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、ベンゼンスルホン酸イオン、又はトルエンスルホン酸イオンとから選ばれたイオンの組み合わせの塩である。以下第3表に、好ましく用いられる色素カチオンと適宜選択したアニオンとの塩の具体例を示すが、本発明に用いられる色素カチオンと適宜選択したアニオンとの塩は、これら具体例に限定されるものではない。

【0049】

【表11】

40

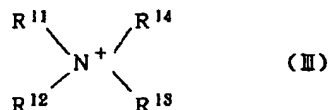
第3表



【0050】また、本発明に用いられるホウ素アニオンと適宜選択したカチオンとの塩において、ホウ素アニオンとしては前記一般式(I)で表されるものが用いられ、また、その対カチオンとしては、塩を形成することができ感光性層に配合できうるものであれば特に限定されないが、下記一般式(III)で表される4級アンモニウムカチオンが好ましく用いられる。

【0051】

【化16】



以下第3表に、ホウ素アニオンと適宜選択したカチオンとの塩のうち、好ましく用いられるホウ素アニオンと4級アンモニウムカチオンの塩(以下、「ホウ素4級アンモニウム塩」と称す)の具体例を示すが、本発明に用いられるホウ素アニオンとホウ素アニオンと適宜選択したカチオンとの塩は、これら具体例に限定されるものではない。

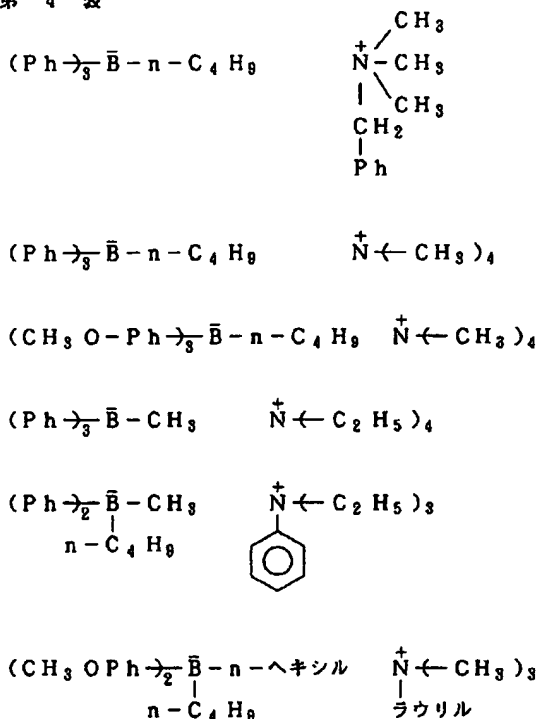
【0053】

40 【表12】

【0052】(一般式(III)中、R¹¹~R¹⁴は各々独立して置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いフェニル基、又は置換基を有していても良いナフチル基を示し、該置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルキル基、フェニル基、ビニル基、アルコキシ基、ビニルオキシ基から選ばれる。)

29

第 4 表



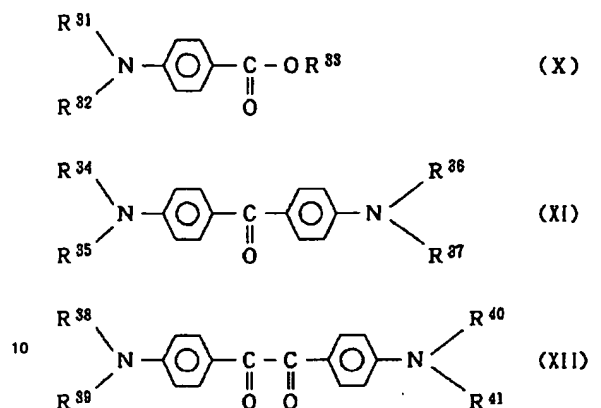
【0054】本発明に用いられる色素カチオンと適宜選択したアニオンとの塩の含有率は、感光性層の全固形分中、通常0.05～5重量%、好ましくは0.2～3重量%であり、またホウ素アニオンと適宜選択したカチオンとの塩の含有率は、感光性層の全固形分中、通常0.05～10重量%、好ましくは0.2～7重量%である。色素カチオンと適宜選択したアニオンとの塩の含有率が著しく高いと地汚れが発生しやすい傾向となり、また著しく低いと感度が低下する傾向となる。また、ホウ素アニオンと適宜選択したカチオンとの塩としてホウ素4級アンモニウム塩を用いた場合、ホウ素4級アンモニウム塩の含有率が著しく高いと現像画像の膜べりが生じやすい傾向となり、著しく低いと感度が低下する傾向となる。

【0055】本発明に用いられる光重合開始系の成分としては、ホウ素アニオンと色素カチオンとの組合せ以外にも、他のラジカルを発生しうる活性剤も併用することができ、例えば特開昭59-56403号公報に記載のs-トリアジン化合物、特開昭58-29803号公報に記載のチオール化合物、または、アミン化合物等があげられ、特に好ましい添加剤としては、ジアルキルアミン誘導体化合物が挙げられ、N-フェニルグリシン、具体的にはミヒラーズケトン、ジアルキルアミノフェニル基を有する化合物等が挙げられる。ジアルキルアミノフェニル基を含有する化合物としては、例えば下記一般式(X)～(XI)の化合物が挙げられる。

【0056】

【化17】

30



【0057】一般式(X)～(XI)において、 $R^{31} \sim R^{41}$ はそれぞれアルキル基を表すが、 R^{31} 、 R^{32} 、 $R^{34} \sim R^{41}$ は、好ましくは低級アルキル基、特に好ましくは、炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{33} はより具体的には炭素数1～20のアルキル基を示すが、これらはいずれも直鎖状であっても、分岐構造を有していてもよい。 R^{33} のアルキル基は更に置換基、例えばハロゲン原子、アリール基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシ基等で置換されていてもよい。

【0058】一般式(X)～(XI)で表される化合物を、具体的に例示するに、例えば、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソプロピルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸-n-ブチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸-n-オクチルエステルまたはp-ジ-n-ブチルアミノ安息香酸エチルエステル等のジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル；4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンまたは4,4'-ビス(ジイソプロピルアミノ)ベンゾフェノン等のビスアミノベンゾフェノン；4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンジルまたは4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンジル等のビスアミノベンジルが挙げられる。これらの内、一般式(X)または(XI)で表される化合物、特にジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステルが好ましい。

【0059】該活性剤の配合率は感光性層の全固形分中、通常0.1～20重量%、好ましくは、0.5～10重量%である。本発明の光重合性組成物は前記の各構成成分の他に本組成物の改質、光硬化後の物性改善の為に結合剤として有機高分子物質を更に添加することが好ましい。結合剤は相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性等の改善目的に応じて適宜選択すればよい。具体的には例えば、水系現像性改善にはアクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、側鎖にカルボキシ基を有する酸性セルロース変性物、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等がある。

【0060】皮膜強度、接着性の改善にはエピクロヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル；可溶性ナイロン；ポリメチルメタクリレート等のポリメタクリル酸アルキルやポリアクリル酸アルキル；メタクリル酸アルキルとアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン等との共重合体；アクリロニトリルと塩化ビニル、塩化ビニリデンとの共重合体；塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体；ポリ酢酸ビニル；アクリロニトリルとスチレンとの共重合体；アクリロニトリルとブタジエン、スチレンとの共重合体；ポリビニルアルキルエーテル；ポリビニルアルキルケトン；ポリスチレン；ポリアミド；ポリウレタン；ポリエチレンテレフタレートイソフタレート；アセトンセルロースおよびポリビニルブチラール等を挙げることができる。これらの有機高分子物質は、感光性層の全固形分中、通常、10～80重量%、好ましくは30～80重量%である。

【0061】本発明の光重合性組成物は、必要に応じ更に熱重合防止剤、着色剤、可塑剤、保存安定剤、表面保護剤、平滑剤、塗布助剤その他の添加剤を添加することができる。熱重合防止剤としては例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール、β-ナフトールなどがあり、着色剤としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。これら熱重合防止剤や着色剤の添加量は前記結合剤を使用した場合、感光性層の全固形分中熱重合防止剤が0.01～3%、着色剤が0.1～20%が好ましい。

【0062】また、前記可塑剤としては、例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、感光性層の全固形分中10%以下添加することができる。

【0063】本発明の光重合性組成物を使用する際は、無溶媒にて感光材料を形成するか、または適当な溶剤に溶解して溶液とし、これを支持体上に塗布、乾燥して感光材料を調製することができる。溶剤としては、例えば

〔感光性組成物塗布液〕

メタクリル酸メチル／メタクリル酸／アクリル酸メチル共重合体
(重量平均分子量50000、共重合モル比80／7／13)

50重量部

光重合開始系

第5表に記載の化合物

第5表に記載の配合量

エチレン性化合物

第5表に記載の化合物

第5表に記載の配合量

溶媒

メチルセロソルブ

900重量部

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ベントキソン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等があり、一種または二種以上を併用して用いることができる。

【0064】本発明の光重合性組成物を用いて感光材料を調製する際に適用される支持体は通常用いられるものはいずれでも良い。例えばアルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属またはそれらを主成分とした合金のシート；上質紙、アート紙、剥離紙等の紙類；ガラス、セラミックス等の無機シート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、6-ナイロン、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーシート等が挙げられる。

【0065】また、本発明の光重合性組成物はさらに酸素による感度低下や保存安定性の劣化等の悪影響を防止する為の公知技術、例えば、感光層上に剥離可能な透明カバーシートを設けたり酸素透過性の小さいロウ状物質、水溶性ポリマー等による被覆層を設けることもできる。本発明の組成物に適用し得る露光光源としては特に限定されないが、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー等400nm以上の可視光線を含む汎用の光源がより好適に使用し得る。

【0066】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0067】実施例1～12及び比較例1～4

砂目立て及び陽極酸化を施したアルミニウムシート上に、ホワラーを用い、下記組成の感光性組成物塗布液を乾燥膜厚2μmになるように塗布し、更に、その表面にポリビニルアルコール水溶液を、乾燥膜厚が3μmになるように塗布して感光材試料を作成した。

【0068】

【表13】

【0069】(感度)感光材試料に、ウシオ電気社製キセノンランプ;UI-501Cを用い、ナルミ社製分光感度測定装置により横軸が波長、縦軸が対数的に光強度が弱くなる様に10秒間照射した。露光試料は、炭酸ナトリウム1重量%及びアニオン性界面活性剤(花王社製ベレックスNBL)0.5重量%を含む水溶液により現像を行い、530又は670nmにおいて得られた硬化画像の高さより光硬化画像形成に必要な最も少ない露光量を算出し、その感光組成物の感度とした。表3中、Fは画像が形成されなかったことを示す。

【0070】[印刷画像再現性]感光性試料を感応感度を表わす露光量で、175線網点画像露光を行い、感度

評価と同様の現像処理を施し、画像形成させた。次いで、画像形成された試料を三菱重工(株)社製平版印刷機(DAIYAI F-2)に取り付け、三菱特製アート紙上に印刷を行い、10万枚印刷した際の印刷物の網点画像を目視で観測し、1~5%の面積の網点画像部分の再現性から印刷画像再現性を評価した。

A: 1~5%の網点が再現している。

B: 2~5%の網点が再現している。

C: 3~5%の網点が再現している。

10 D: 5%以下の網点が再現していない。

【0071】

【表14】

実施例	光重合開始系 (*)	エチレン性 化合物 (*)	露光波長 (nm)	感 度 (mJ/cm ²)	印刷画像 再現性
実施例 1	L-3 (1.5)	E-4 (50)	670	0.5	A
実施例 2	L-3 (1.5)	E-4 (25) T-2 (25)	670	0.4	A
実施例 3	L-3 (1.5)	E-4 (25) T-1 (25)	670	0.3	B
比較例 1	L-3 (1.5)	T-1 (50)	670	0.6	D
比較例 2	L-3 (1.5)	T-3 (50)	670	1.0	D
実施例 4	L-3 (1.5)	E-1 (25) T-2 (25)	670	0.4	A
実施例 5	L-3 (1.5)	E-5 (25) T-2 (25)	670	0.5	A
実施例 6	L-3 (1.5)	E-8 (25) T-2 (25)	670	0.5	A
実施例 7	L-3 (1.5)	E-6 (25) T-2 (25)	670	0.7	A
実施例 8	L-1 (1.5)	E-4 (25) T-2 (25)	530	0.3	A
実施例 9	L-2 (1.5)	E-4 (25) T-2 (25)	530	0.3	A
実施例 10	L-4 (1.5)	E-4 (25) T-2 (25)	670	0.7	A
実施例 11	L-5 (3)	E-4 (25) T-2 (25)	670	0.4	A
実施例 12	L-6 (3)	E-4 (25) T-2 (25)	530	0.4	A
比較例 3	L-7 (1.5)	E-4 (25) T-2 (25)	670 及び 530	F	-
比較例 4	L-8 (1.5)	E-4 (25) T-2 (25)	670 及び 530	F	-

*1: ()内は感光性組成物塗布液中の配合量(重量部)を表わす。

【0072】第5表中、光重合開始系の欄の略号(L-1~L-8)は、それぞれ以下の化合物を表わす。

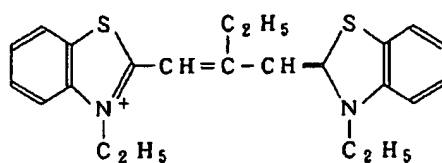
【0073】

【化18】

35

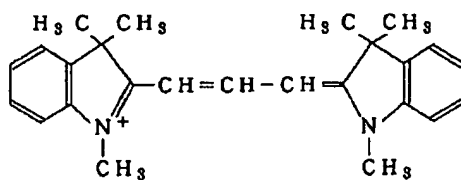
36

L-1:



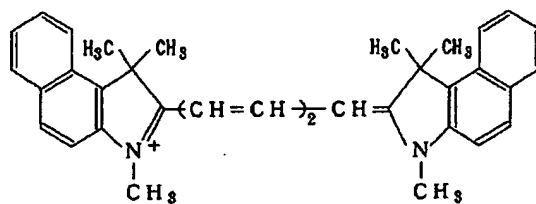
$$n\text{-Bu}-\bar{\text{B}}(\leftarrow\text{Ph})_3$$

L-2:



$$n\text{-Bu}-\bar{\text{B}}(\leftarrow\text{Ph})_3$$

L-3:



$$n\text{-Bu}-\bar{\text{B}}(\leftarrow\text{Ph})_3$$

【0074】

【化19】

30

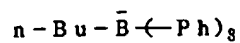
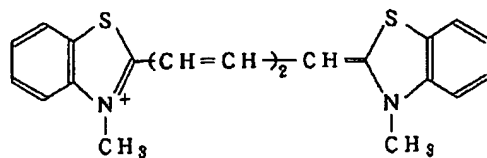
40

50

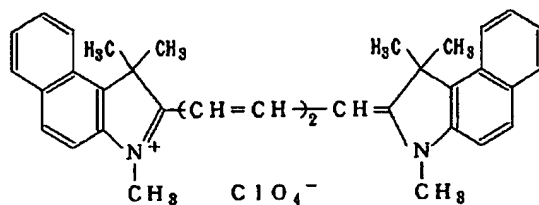
37

38

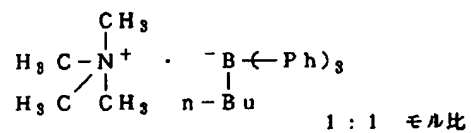
L-4:



L-5:



+



【0075】

【化20】

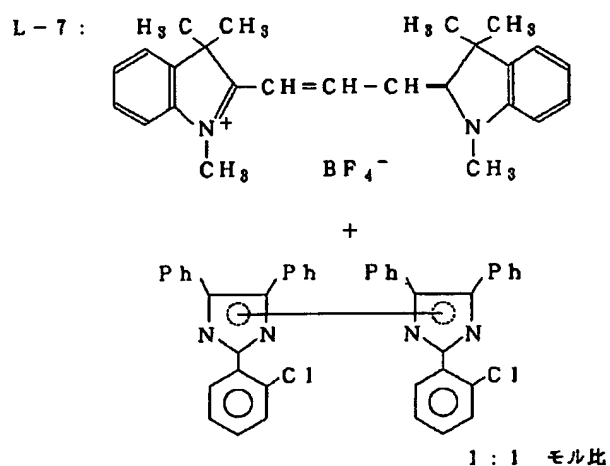
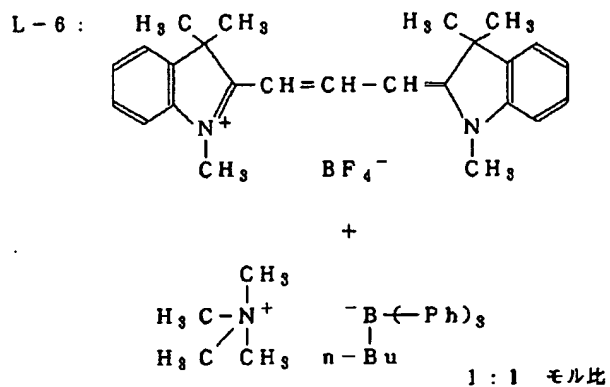
30

40

50

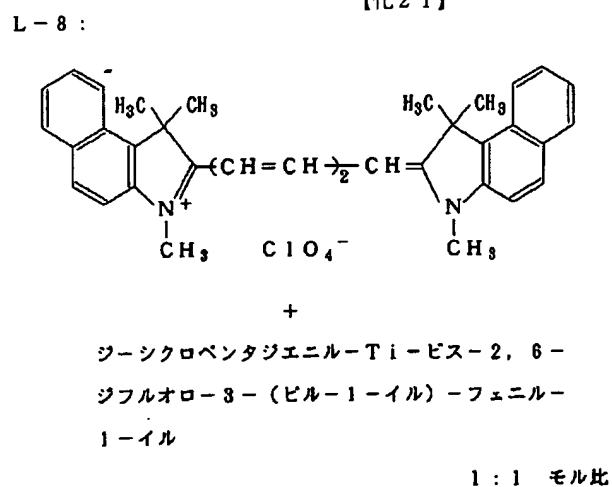
39

40



【0076】

【化21】



【0077】第5表中、エチレン性化合物の欄の略号E-1、E-4、E-5、E-6、E-8はそれぞれ第1表中のウレタン骨格を有するエチレン性化合物を表わす。また、略号T-1、T-2、T-3は、以下の化合

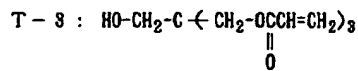
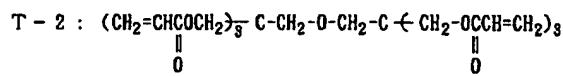
物を表わす。

【0078】

【化22】

41

T-1: トリメチロールプロパントリアクリレート



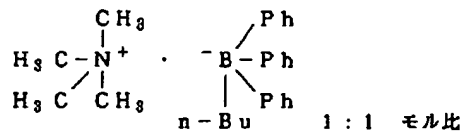
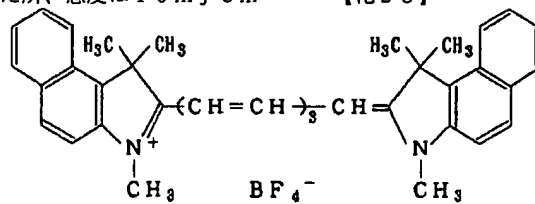
【0079】実施例13

実施例1において、光重合開始系を下記のものに変更し、露光光源をビーム径30μmに焦光した830nm、50mWの半導体レーザー（日立製作所社製HL8325G）を用い走査露光した以外他は同様にして画像形成させ、同様の評価を行った所、感度は10mJ/cm²

2、印刷画像再現性はAであった。また、ポリビニルアルコール層を塗設しない試料を作成し、同様の評価を行った所、感度は400mJ/cm²、印刷画像再現性はAであった。

【0080】

【化23】



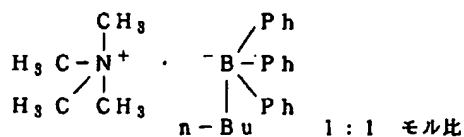
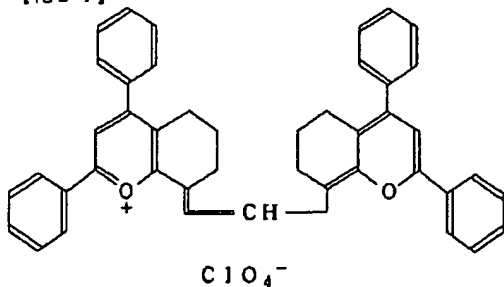
1:1 モル比

【0081】実施例14

実施例13において、光重合開始系を下記のものに変更した以外他は、同様にして評価を行った所、ポリビニルアルコールを塗設した試料の感度は40mJ/cm²、ポリビニルアルコール層を設けない試料の感度は2000mJ/cm²であり、共に印刷画像再現性はAであった。

【0082】

【化24】



1:1 モル比

40

【0083】

【発明の効果】本発明の光重合性組成物により、可視から近赤外領域の光線に対して極めて高感度であり、さらに膜強度が強く、高解像にも優れた印刷校正用ブルーフ、平版、凹版、凸版等の印刷版、カラーフィルター、プリント配線やICの作成用のフォトレジストを提供できる。